

Process for preparing a device to produce hydrogen and device to produce hydrogen

Patent Number: ☐ EP0994068

Publication date: 2000-04-19

Inventor(s): BACHINGER PATRICK (DE); SCHUESSLER MARTIN (DE); LAMLA OSKAR (DE); KEPPELER BERTHOLD DR (DE); SCHOENROCK BERND (DE); WAIDELICH DAGMAR (DE)

Applicant(s):: DBB FUEL CELL ENGINES GES MIT (DE)

Requested Patent: ☐ DE19847987

Application Number: EP19990118369 19990916

Priority Number (s): DE19981047987 19981017

IPC Classification: C01B3/32

EC Classification: C01B3/32B2, B01J23/72

Equivalents:

Abstract

Production of a hydrogen generator, in which a reaction mixture can be forced under a pressure drop through thin catalyst layer(s) of large area, comprises: (1) pressing copper (Cu) powder, especially dendritic Cu, to a thin, strongly compressed molded layer; (2) producing a reticular Cu support by sintering the molding in a reducing atmosphere; and (3) activating the surface to form the catalyst layer. An Independent claim is also included for a hydrogen generator with a catalyst made by the above method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 47 987 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 01 B 3/40

⑳ Aktenzeichen: 198 47 987.5
㉔ Anmeldetag: 17. 10. 1998
㉕ Offenlegungstag: 20. 4. 2000

DE 198 47 987 A 1

㉑ Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

㉒ Erfinder:
Bachinger, Patrick, Dipl.-Ing., 73252 Lenningen, DE;
Keppeler, Berthold, Dipl.-Chem. Dr., 73230
Kirchheim, DE; Lamla, Oskar, Dipl.-Ing., 73266
Bissingen, DE; Schönrock, Bernd, Dipl.-Ing., 73277
Owen, DE; Schüßler, Martin, Dipl.-Phys., 89077
Ulm, DE; Waidelich, Dagmar, 71364 Winnenden, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 197 43 673 A1
DE-OS 23 15 799
EP 02 17 532 A1
WO 96 32 188 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung und Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung

⑤⑤ Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung unter Zuführung eines Reaktionsgemisches auf einen Katalysator, der durch mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht gebildet ist, durch die das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist, mit den folgenden Schritten:
- Verpressen eines Kupferpulvers aus insbesondere dendritischem Kupfer zu einer einen Formkörper bildenden dünnen und stark komprimierten Schicht,
- Sintern des Formkörpers in reduzierender Atmosphäre, so daß in dem Formkörper eine netzartige Trägerstruktur aus Kupfer entsteht,
- Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers zur Bildung der dünnen und großflächigen Katalysatorschicht.

DE 198 47 987 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung sowie eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung.

Die Erzeugung von Wasserstoff erfolgt insbesondere aus Kohlenwasserstoffen oder Alkohol, insbesondere Methanol, oder anderem chemisch gebundenem Wasserstoff. Die Gewinnung von Wasserstoff aus Methanol basiert auf der Gesamtreaktion $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$. Zur Durchführung dieser Reaktion wird in der Praxis ein den Kohlenwasserstoff und Wasserdampf umfassendes Reaktionsgemisch unter Zufuhr von Wärme an einem geeigneten Katalysator entlangeleitet, um in einem ein- oder mehrstufigen Reaktionsablauf den gewünschten Wasserstoff zu erzeugen. Eine derartige Vorrichtung zur zweistufigen Methanol-Reformierung ist aus der EP 0 687 648 A1 bekannt. In der bekannten Vorrichtung wird das Reaktionsgemisch einem ersten Reaktor zugeführt, in dem nur ein Teilumsatz des Methanols angestrebt wird. Nach dem Durchströmen des ersten Reaktors wird das Gasgemisch, in welchem noch Anteile nicht umgesetzter Edukte enthalten sind, einem zweiten Reaktor zugeleitet, der restumsatzoptimiert aufgebaut ist. Die Reaktoren sind dabei als Platten- bzw. Schüttreaktoren ausgeführt, in welchen der Katalysator in Form einer Schüttung oder Beschichtung der Verteilungskanäle vorgesehen ist. Des weiteren sind Katalysatoren in Form von beschichteten Blechen, Netzen und Schäumen bekannt, die von dem Reaktionsgemisch durchströmt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 43 673.0 der gleichen Anmelderin ist eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung bekannt, die mindestens eine durch Verpressen von Katalysatormaterial gebildete dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt, durch die ein Methanol und Wasser umfassendes Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist. Die in dieser Vorrichtung Verwendung findende Katalysatorschicht weist eine netzartige Trägerstruktur aus insbesondere dendritischem Kupfer auf, in der katalytisch aktive Bestandteile gehalten sind. Zur Herstellung einer derartigen Katalysatorschicht wird ein Katalysatorpulver, dem ein Metallpulver aus dendritischem Kupfer beigemischt ist, verpreßt und anschließend gesintert. In diesen Schichten läuft eine autotherme Reformierung ab.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung dahingehend zu verbessern, daß der Wärmetransport innerhalb der katalytischen Schicht möglichst effizient ist. Des weiteren soll die Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung im Hinblick auf eine mobile Anwendung in Kraftfahrzeugen über Katalysatoren möglichst hoher mechanischer Stabilität verfügen. Des weiteren sollen die Herstellungs- und Materialkosten möglichst niedrig sein. Eine Reaktivierung des Katalysators bei nachlassender Aktivität wäre wünschenswert.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 vorgeschlagen. Demnach wird zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung, die mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt, zuerst ein Kupferpulver aus insbesondere dendritischem Kupfer zu einer einen Formkörper bildenden dünnen und stark komprimierten Schicht verpreßt. Dieser Formkörper wird daraufhin in reduzierender Atmosphäre gesintert, so daß in dem Formkörper eine netzartige Trägerstruktur aus Kupfer entsteht. Im Anschluß an das Sintern wird eine Oberflächenschicht des Formkörpers zur Bildung der dünnen und großflächigen Katalysatorschicht aktiviert. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit eine Katalysatorschicht aus einem Kup-

ferpulver hergestellt, das keinen zusätzlichen Pulveranteil aus katalytisch aktivem Material beinhaltet. Dies ermöglicht ein Sintern bei ausreichend hohen Temperaturen, die die Ausbildung einer netzartigen Trägerstruktur in dem Kupfer-
5 Formkörper gestatten. Bei einem durch Verpressen eines Pulvergemisches aus Kupfer und katalytisch aktivem Material gebildeten Formkörper sind die Sintertemperaturen auf Temperaturen von maximal 600°C beschränkt, da ansonsten eine Beeinträchtigung des aktiven Materials erfolgt. Durch
10 Sintern bei noch höheren Temperaturen wird jedoch eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit gewährleistet. Des weiteren liegt dadurch eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität vor. Da der durch das Sintern entstandene Formkörper außer dem Kupfer kein katalytisch aktives Material enthält,
15 wird der Formkörper zur Verbesserung der katalytischen Aktivität erfindungsgemäß an einer Oberflächenschicht aktiviert, so daß die mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht für die Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung entsteht. Bei der Aktivierung ist darauf zu achten,
20 daß die netzartige Trägerstruktur zumindest im Kern des Formkörpers nicht beeinträchtigt wird, um die erzielte mechanische Stabilität und Wärmeleitfähigkeit zu bewahren.

In Ausgestaltung der Erfindung erfolgt das Aktivieren durch insbesondere mehrmaliges Oxidieren und Reduzieren der Oberfläche des Formkörpers. Vorteilhafterweise wird der Vorgang des Oxidierens und Reduzierens so oft wiederholt, bis eine Oberflächenschicht gewünschter Dicke aktiviert ist.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung enthält das Kupferpulver ausschließlich dendritisches Kupfer, wodurch eine besonders gut ausgebildete netzartige Trägerstruktur in dem Formkörper nach dem Verpressen erzielt wird.

In anderer Ausgestaltung der Erfindung ist dem Kupferpulver ein katalytisch nicht aktiver Bestandteil beigemischt, der zum Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers aus dem Kupfernetzwerk des Formkörpers herausgelöst wird. Durch das Herauslösen des katalytisch nicht aktiven Bestandteils aus der netzartigen Trägerstruktur wird die
35 Kupferoberfläche des Formkörpers vergrößert, so daß die katalytische Aktivität des Kupfers erhöht wird. Dieses Herauslösen eines nicht aktiven Bestandteils ist als sogenannter Raney-Prozeß bekannt.

Vorteilhafterweise ist der katalytisch nicht aktive Bestandteil Aluminium.

Zur weiteren Lösung der Aufgabe wird eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung mit den Merkmalen des Anspruchs 7 vorgeschlagen, die mindestens eine gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt.

Erfindungsgemäß wird somit durch Verpressen eines Kupferpulvers ein dünner und stark komprimierter Formkörper erstellt. Die Porosität des Formkörpers wird durch den Preßdruck eingestellt. Der derart erhaltene Kupfer-
55 Formkörper wird in reduzierender Atmosphäre bei einer ausreichend hohen Temperatur gesintert, so daß durch Vernetzung der Kupferpartikel in dem Formkörper eine netzartige Trägerstruktur aus Kupfer entsteht. Die Sintertemperatur beträgt vorteilhafterweise mehr als 600°C, vorzugsweise
60 mehr als 700°C.

Nach dem Sintern des gepreßten Formkörpers erfolgt eine Aktivierung, um die katalytische Aktivität des Kupferkörpers zu erhöhen.

Im Falle der Verwendung eines reinen Kupferpulvers, d. h. eines Pulvers, das ausschließlich aus Kupfer bzw. dendritischem Kupfer besteht, erfolgt die Aktivierung durch wiederholtes Oxidieren und Reduzieren des Formkörpers. Der Vorgang des Oxidierens und Reduzierens wird dabei so

oft wiederholt, bis eine Oberflächenschicht des Formkörpers in gewünschter Dicke aktiviert ist. Das Oxidieren erfolgt in Sauerstoff- bzw. Luftumgebung bei erhöhter Temperatur, das Reduzieren beispielsweise in einer Wasserstoffatmosphäre.

Im Falle der Verwendung eines Kupferpulvers, dem ein katalytisch nicht aktiver Bestandteil beigemischt ist, beispielsweise Aluminium, wird der nicht aktive Bestandteil aus dem Kupferkörper herausgelöst. Diese Extraktion des nicht aktiven Bestandteils erfolgt beispielsweise durch ein Lösungsmittel, das das Kupfer nicht angreift. Durch das Herauslösen entsteht eine im mikroskopischen Bereich zerklüftete Oberfläche des Formkörpers, wodurch die katalytisch wirksame Außenfläche des Kupferkörpers vergrößert wird.

Bei der Aktivierung des Kupferkörpers zur Bildung einer in einer Vorrichtung zur Wasserstoffherzeugung einzusetzenden Katalysatorschicht ist zu beachten, daß der Kern der Katalysatorschicht, d. h. der innere Bereich der netzartigen Trägerstruktur, nicht beeinträchtigt wird, um die Wärmeleitfähigkeit und die mechanische Stabilität nicht zu beeinträchtigen.

Die erfindungsgemäß hergestellte Katalysatorschicht weist einen sehr homogenen Aufbau auf, der aufgrund der verästelten, engmaschigen netzartigen Trägerstruktur eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit aufweist. Dies wirkt sich insbesondere vorteilhaft auf die Wärmeabfuhr bzw. -zufuhr bei einer nicht-autothermen Katalysereaktion aus und erleichtert den Ausgleich der Wärmebilanz und somit die Durchführung einer autothermen Methanol-Reformierung.

Aufgrund der durch die netzartige Trägerstruktur verbesserten mechanischen Stabilität eignet sich die Katalysatorschicht zum Einsatz in mobilen Vorrichtungen zur Wasserstoffherzeugung.

Durch Übereinanderstapeln mehrerer Katalysatorschichten kann ein sogenannter Stapelreaktor zur Wasserstoffherzeugung hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstoffherzeugung unter Zuführung eines Reaktionsgemisches auf einen Katalysator, der durch mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht gebildet ist, durch die das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist, mit den folgenden Schritten:

- Verpressen eines Kupferpulvers aus insbesondere dendritischem Kupfer zu einer einen Formkörper bildenden dünnen und stark komprimierten Schicht,
- Sintern des Formkörpers in reduzierender Atmosphäre, so daß in dem Formkörper eine netzartige Trägerstruktur aus Kupfer entsteht,
- Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers zur Bildung der dünnen und großflächigen Katalysatorschicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aktivieren durch insbesondere durch mehrmaliges Oxidieren und Reduzieren der Oberfläche des Formkörpers erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorgang des Oxidierens und Reduzierens so oft wiederholt wird, bis eine Oberflächenschicht gewünschter Dicke aktiviert ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupferpulver ausschließlich dendritisches Kupfer enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kupferpulver ein katalytisch nicht aktiver Bestandteil beigemischt ist, der zum Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers aus dem Kupfernetzwerk des Formkörpers herausgelöst wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytisch nicht aktive Bestandteil Aluminium ist.

7. Vorrichtung zur Wasserstoffherzeugung aus Kohlenwasserstoffen oder Alkohol, insbesondere Methanol, unter Zuführung eines Reaktionsgemisches auf einen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellte dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt, durch die das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist.

- Leerseite -